

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-021705
(43)Date of publication of application : 29.01.1993

(51)Int.CI. H01L 27/00
H01L 21/302
H01L 21/90

(21)Application number : 03-172197 (71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP
(22)Date of filing : 12.07.1991 (72)Inventor : YANAGIURA SATOSHI
BABA FUMIAKI

(54) METHOD FOR PATTERNING POLYIMIDE INTERLAYER INSULATION FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve patterning accuracy of a polyimide interlayer insulation film used in a manufacturing process for HIC or MMIC to simplify a patterning process.

CONSTITUTION: A double-layered resist method wherein a polyimide film is formed as a lower layer and a photosensitive polyimide film containing silicon is formed as an upper layer is employed, and after the upper layer is patterned by using light or radioactive rays, the lower layer is subjected to oxygen dry etching with the upper layer pattern as a mask.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-21705

(43)公開日 平成5年(1993)1月29日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 L 27/00
21/302
21/90

識別記号

3 0 1 C 8418-4M
J 7353-4M
S 7353-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全7頁)

(21)出願番号

特願平3-172197

(22)出願日

平成3年(1991)7月12日

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72)発明者 柳浦聰

尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
株式会社材料研究所内

(72)発明者 馬場文明

尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
株式会社材料研究所内

(74)代理人 弁理士 高田守 (外1名)

(54)【発明の名称】 ポリイミド層間絶縁膜のパターニング方法

(57)【要約】

【目的】 H I C または M M I C 製造工程で用いられる
ポリイミド層間絶縁膜のパターン精度を向上させ、パタ
ーニング工程を簡素化する。

【構成】 下層にポリイミド膜を形成し、上層にシリコ
ン含有感光性ポリイミドの膜を形成する2層レジスト法
を採用し、上層を光または放射線を用いてパターニング
したのち上層のパターンをマスクとして下層を酸素ドラ
イエッチングした。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 H I C または MM I C 製造工程で使用されるポリイミド層間絶縁膜のパターニング方法であつて、基材に下層のポリイミド膜を形成したのち、その上にシリコン含有感光性ポリイミドまたはその前駆体の溶液をコーティングして膜を形成したのち、上層の膜を光または放射線を用いてパターニングし、ついで上層のパターンをマスクにして酸素ドライエッティングにより下層のポリイミド膜をパターニングすることを特徴とするポリイミド層間絶縁膜のパターニング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリイミドを層間絶縁膜とする H I C (ハイブリッド集積回路) または MM I C (モノリシックマイクロ波集積回路) の製造工程で用いられ、とくに M I C (マイクロ波集積回路) 基板の製造に有効なポリイミド層間絶縁膜のパターニング方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリイミドは高耐熱性、低誘電性、低誘電損失という他の高分子材料に見られない性質を備えているため、従来より H I C の層間絶縁膜に用いられており、新しい技術開発も盛んに行なわれている(電子材料、1989年5月、18~25頁)。前記層間絶縁膜とするためのポリイミドのパターニングは、ポリイミド膜上にフォトレジストのパターンを形成し、ヒドラジン水溶液などによりポリイミドをエッティングしたのち、フォトレジストをアルカリ剥離液で除去する手法が用いられている。電子通信学会技法 MW90-21ではポリイミドを多層化 MM I C 層間絶縁膜に用いることが検討されており、P-CVDSiONを用いた多層化 MM I C ハイブリット回路と同等のデバイスがえられている。

【0003】一方、デバイスの高集積化に伴いフォトレジストを用いたパターニング技術に関する多くの有効な手法が見出されている。その中でも S i 含有レジストを用いる2層レジスト法は、高密度、高アスペクト比をうるための有効な手段の一つと考えられ、S i 含有レジストに関する報告が数多く公表されている(たとえば超微細加工とレジスト材料、CMC、109~114頁)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 マイクロ波 H I C や M I C 上に形成されるマイクロストリップラインには高精度が要求され、層間絶縁膜にポリイミドを用いるばあい、ポリイミドの高精度のパターニングが要求される。

【0005】しかしながら、レジストでマスキングしてウエットエッティングする従来の方法では、エッティング液の回り込みにより高精度のパターンがえられない。また

この欠点を解消するために、ポリイミド前駆体に直接感光基を付与した感光性ポリイミドが見出されているが、充分な解像度、アスペクト比をうることができないという問題がある。

【0006】一方、2層レジストプロセスの上層用として注目を浴びている S i 含有レジストは、酸素 R I E エッティングの際に生成した S i O₂ 膜の除去が困難なため、L S I 製造工程への実用化が遅れている。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は前記の問題点を解消するためになされたものであり、ポリイミドの高精度パターニング方法を提供するものである。

【0008】本発明は、H I C または MM I C 製造工程で使用されるポリイミド層間絶縁膜のパターニング方法であつて、基材に下層のポリイミド膜を形成したのち、その上にシリコン含有感光性ポリイミドまたはその前駆体の溶液をコーティングして膜を形成したのち、上層の膜を光または放射線を用いてパターニングし、ついで上層のパターンをマスクにして酸素ドライエッティングにより下層のポリイミド膜をパターニングすることを特徴とするポリイミド層間絶縁膜のパターニング方法に関する。

【0009】

【作用】 本発明の方法では、パターニングされた上層のシリコン含有ポリイミド膜が通常のポリイミドの10倍以上の酸素ドライエッティング耐性を有するため、下層のポリイミド膜を酸素ドライエッティングする際のマスクとなる。このようにしてパターニングされたポリイミド膜は高精度、高アスペクト比である。

【0010】また、本発明では上層のシリコン含有ポリイミド膜を層間絶縁膜として残すため、従来の L S I 製造工程に要求されている剥離を行なう必要がない。

【0011】

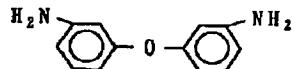
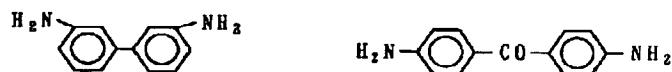
【実施例】 本発明では、H I C や MM I C のポリイミド層間絶縁膜をパターニングするために、まず、厚さ 2 ~ 100 μm 程度(本明細書では膜厚は乾燥後の膜厚を示す)の下層のポリイミド膜がたとえばアルミナや Ga Asなどの基材に形成される。

【0012】下層のポリイミド膜として用いられるポリイミドとしては、芳香族系ジアミンと芳香族系4官能力ルボン酸またはその酸無水物を主成分として合成したもののがあげられる。

【0013】前記芳香族系ジアミンの具体例としては、たとえば

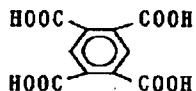
【0014】

【化1】



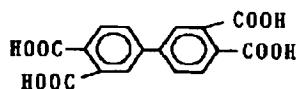
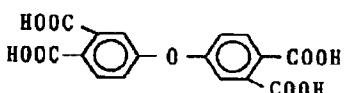
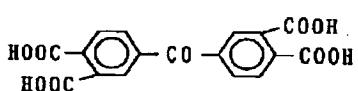
などがあげられる。

【0015】また、芳香族系4官能カルボン酸の具体例としては、たとえば



【0016】

【化2】



などがあげられ、酸無水物としてはこれらの酸無水物があげられる。

【0017】これらの原料よりなるポリイミド前駆体であるポリアミック酸溶液の中には市販されているものもあり、それらは容易に入手しうる。また一部可溶性のポリイミドがイミド化した溶液として市販されているが、これらは上層として塗布するシリコン含有ポリイミドまたはシリコン含有ポリイミド前駆体と混ざりやすいため、下層のポリイミド膜はポリイミド前駆体を塗布してキュアリングしたものが好ましい。

【0018】前記下層のポリイミド膜は、ポリイミド前駆体溶液をスピンドルコート法などにより基板にコーティングしたのち、キュアリングしてイミド化することにより形成される。

【0019】ポリイミド前駆体のキュアリングは3段階以上のステップキュアーが好ましい。たとえば第1段階では溶剤揮発のために70~150°Cが好ましく、第2段階では150~250°C、第3段階では300~400°Cが好ましい。処理時間は、通常、第1段階が15~40分、第2段階が20~150分、第3段階が60~200分程度である。

【0020】このように形成された下層のポリイミド膜上にシリコン含有感光性ポリイミドまたはその前駆体の溶液をスピンドルコートィングする。このときキュアー後の膜厚が、下層のポリイミド膜の1/8~1/20になるようにコートィングするのが両者の酸素ドライエッティング比の点から好ましい。

【0021】シリコン含有感光性ポリイミドとは、ポリマー中にイミド結合を含み、かつS；原子の含有量が5~20重量%のシリコン含有ポリイミドに、感光性を付与したものである。またその前駆体とは、前記シリコン含有ポリイミドの前駆体（シリコン含有ポリアミック酸）に感光性を付与したものである。これらは25°Cで1000~5000cpsのものが好ましい。

【0022】前記シリコン含有ポリイミドは、これまでにも多数報告されており、たとえばセミコンダクターワールド、1988年8月、37~43頁；電子材料、1988年12月、46~52頁；ポリファイル、1990年3月、32~34頁などに示されたものがあげられる。とくに1,3-ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサンを用いると、耐熱性をあまり損なわずにシリコン変性が可能である。

【0023】感光性の付与はこのようなシリコン含有ポリイミドに前駆体の段階でアクリロイル基、メタクリロイル基などの感光性基を結合させることにより容易に行なうことができる。たとえばシリコン含有ポリアミック酸のカルボキシル基と感光性基を有する化合物のアミノ基を反応させるなどして行なうことができる。感光性基を有する化合物の使用割合はシリコン含有ポリアミック酸のカルボキシル基に対して1.0~0.5当量であるのが好ましい。

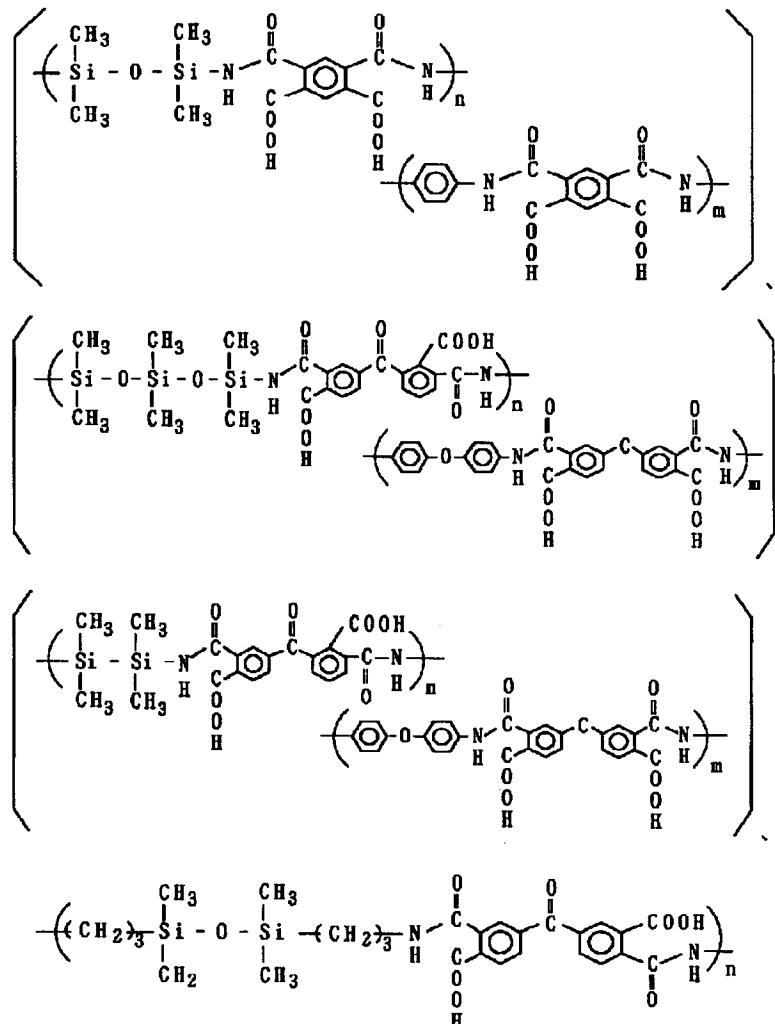
【0024】前記感光性基を有する化合物としては、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレートまたはN,N-ジメチルアミノエチルアクリレートが好ましい。

【0025】なお、感光性を向上させるために芳香族ジアジドを樹脂分に対して1~10重量%程度添加してもよい。

【0026】感光性基を結合させたシリコン含有ポリアミック酸の具体例としては、たとえば

【0027】

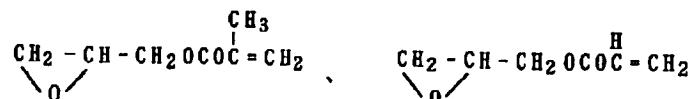
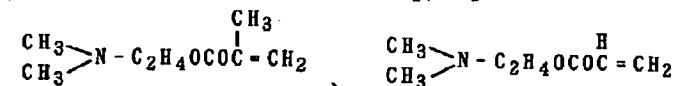
【化3】



などのシリコン含有ポリアミック酸中に含まれるカルボキシル基の一部または全部に

【0028】

【化4】



のうちの少なくとも1種を結合させたものなどがあげられる。

【0029】前記感光性基を結合させたシリコン含有ポリアミック酸の溶剤としては、たとえばN-メチル-ピロリドン、N,N'-ジメチルホルムアミド、N,N'-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシドなどが用いられる。

【0030】前記ポリアミック酸をイミド化したシリコン含有感光性ポリイミドの溶剤としてはN-メチル-ピロリドン、N,N'-ジメチルホルムアミド、N,N'-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド、メチルエチルケトン、トルエンなどがあげられる。

【0031】前記のようにシリコン含有感光性ポリイミドまたはその前駆体の溶液をコーティングしたのち、表面のタックをなくすためにプリベークを行なう。プリベーク条件は60~90°Cで10~50分間が好ましい。プリベークをしすぎると、感光性や解像度が大幅に低下する。

【0032】つぎに光または放射線でパターニングを行なう。パターニングは通常プリベーク後4時間以内に行なわれる。前記光または放射線とは600nm以下の可視光線、紫外線、X線、電子線をいう。パターニングの光源としては高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、電子線、レーザー、X線などが好ましい。

【0033】現像液としては、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、イソプロパノール、メタノールのうち少なくとも2種以上の混合液が好ましい。またリンス液としては、イソプロパノールまたはイソプロパノール/エタノール混合液が好ましい。

【0034】上層のパターニングを終えたのち、上層がポリイミドの前駆体のパターンのばあいは下層と同様にしてステップキュアーを行なってイミド化し、一方上層がすでにイミド化したポリイミドのパターンのばあいは60~200°Cで溶剤を乾燥して上層のシリコン含有ポリイミド膜を形成する。

【0035】つぎにパターニングされた上層のシリコン含有ポリイミド膜をマスクにし、酸素ドライエッチングにより下層のポリイミド膜のパターニングを行なう。

【0036】酸素ドライエッチングには異方性がある手法が好ましく、具体的にはプラズマエッチング、RIE(リアクティブイオンエッチング)、ECR(エレクトリックサイクロトロンレゾナンス)、光励起エッチングなどが好ましい。たとえばRIEエッチングするばあい、RFパワー0.5~2.0W/cm²、圧力1.0~2.0Pa、酸素流量として2~30sccmが好ましい。

【0037】酸素ドライエッチングを行なうと、シリコンを含有した上層は下層に比べて10倍以上の耐性があるため、パターニングにより上層が除去された部分のみ下層がエッチングされ、上層および下層のパターニングが完了する。えられたパターンは上層を剥離することなくそのまま層間絶縁膜として用いることができる。

【0038】このようにしてえられたポリイミドパターンプロファイルは、アスペクト比の高い矩形状であり、寸法精度も2μm以下である。また上層、下層ともポリイミド膜であるため耐熱性にも優れている。

【0039】つぎに本発明の方法を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0040】【実施例1】250ml丸底四ッ口フラスコに攪拌棒、チッ素導入管、乾燥管および滴下ロートを装備したものを反応容器として用い、DMA105ml、THF20mlをフラスコの中に入れ、さらに8.3g(0.04145mol)

のオキシジアニリンを加え、チッ素ガス雰囲気下で溶解させた。ついで系を30°Cに保持し、攪拌しながら1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン5.15g(0.02073mol)、3,3'-4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボキシリックジアンハイドライド6.68g(0.02073mol)を10分間かけて添加した。8時間後にN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート4.56g(0.0290mol)を5分間かけて滴下し、さらに2時間そのままの温度に保持しながら攪拌を続け、2,6-ジ(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン2g(5.4mmol)を加えて完全に溶解するまで攪拌を続け、透明黄色の粘性溶液をえた。えられたシリコン含有感光性ポリイミド前駆体溶液を試料1とする。溶液の保存は、ポリプロリレンまたはポリエチレン容器に入れ-10°Cで行なった。

【0041】3.5インチGaAs基板にTi/Auグランド層を1μmの厚さになるように形成し、その上に東レ(株)製ポリイミド前駆体溶液トレニースを膜厚12μmになるようにスピンドルコートし、80°Cで40分間乾燥し、150°Cで2時間、350°Cで3時間キュアした。ついでTi/Auストリップラインをリフトオフ法により1μmの厚さになるように形成した。さらにトレニースを12μmの厚さになるようにスピンドルコートし、前記と同様に乾燥、キュアした。ついで試料1を2μmの厚さになるようにスピンドルコートして80°Cで40分間乾燥したのち、フォトマスクをあてメタルハロゲンランプで露光し、N-メチルピロリドン/メタノールの6/4(体積比)混合溶剤で現像し、イソプロピルアルコールでリンスした。

【0042】この基板を100°Cで30分、300°Cで2時間キュアしたのち、酸素RIEをRF60W(0.9W/cm²)、1.5Pa、酸素流量5sccmの条件で行なって下層のポリイミド膜をエッチングした。えられたポリイミド膜パターンの解像度は8μm、寸法精度は0.5μmであった。

【0043】【実施例2】5cm角のアルミナ基板全体に厚さ2μmの無電解銅メッキ膜、厚さ8μmの電解銅メッキ膜を形成した。この基板にコーティングしたクレゾールノボラック/ナフトキノンジアジド系フォトレジストをパターニングし、塩化第二鉄系銅エッチング液で銅をエッチングし、レジストを剥離することにより銅パターンをえた。

【0044】このようにしてパターニングされた基板にトレニースを10μmの厚さになるようにスピンドルコートし、実施例1と同様に乾燥、キュアした。ついで試料1を2μmの厚さになるようにスピンドルコートして80°Cで40分間乾燥したのち、スルーホールパターンのフォトマスクをあてメタルハロゲンランプで露光し、N-メチルピロリドン/メタノールの6/4(体積比)混合溶剤で現像し、イソプロピルアルコールでリンスした。

【0045】この基板を100°Cで30分、300°Cで2時間キュアしたのち、酸素RIEをRF60W(0.9W/cm²)、1.5Pa、酸素流量5sccmの条件で行なって下層のポリイ

ミド膜をエッティングした。えられたポリイミドパターンの解像度は $10\mu\text{m}$ 、寸法精度は $1.0\mu\text{m}$ であった。

【0046】

【発明の効果】本発明のポリイミド層間絶縁膜のパターンング方法によると、従来の2層レジスト法とは異な

り、上層および下層にそのまま絶縁膜となりうるポリイミドを用いているため、レジスト剥離、絶縁膜塗布工程を省略でき、しかも2層レジスト法特有の高解像度パターンをうることができる。